

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年1 月16 日 (16.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/004132 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01D 39/20, C04B 38/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/06658

(22) 国際出願日: 2002 年7 月1 日 (01.07.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-204725 2001 年7 月5 日 (05.07.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府 大阪市 北区 西天満 2-4-4 Osaka (JP). 徳山積水工業株式会社 (TOKUYAMA SEKISUI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府 大阪市 北区 西天満 2-4-4 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大村 貴宏 (OHMURA, Takahiro) [JP/JP]; 〒746-0006 山口県 新

南陽市 開成町 4 5 6 0 積水化学工業株式会社内 Yamaguchi (JP). 古川 敏治 (FURUKAWA, Toshiharu) [JP/JP]; 〒746-0006 山口県 新南陽市 開成町 4 5 6 0 積水化学工業株式会社内 Yamaguchi (JP). 川口 泰広 (KAWAGUCHI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒746-0006 山口県 新南陽市 開成町 4 5 6 0 徳山積水工業株式会社内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 杉本 勝徳 (SUGIMOTO, Katsunori); 〒543-0051 大阪府 大阪市天王寺区 四天王寺 1 丁目14番22 号 日進ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING POROUS CERAMIC FILTER

(54) 発明の名称: 多孔質セラミックフィルタの製造方法

(57) Abstract: A method for manufacturing a porous ceramic filter, characterized in that a ceramic composition comprising a silicon carbide as a primary component and hollow polymer particles as an agent for pore formation is formed into an article having a predetermined shape, and then the resultant formed article is fired.

(57) 要約:

炭化珪素粉末を主成分とし、造孔剤として中空ポリマー粒子を含有するセラミック組成物から所定の成形体を賦形した後、該成形体を焼成することにより多孔質セラミックフィルタを得る。

WO 03/004132 A1

## 明細書

## 多孔質セラミックフィルタの製造方法

## 技術分野

5 本発明は、高気孔率と高耐熱性を有する多孔質セラミックフィルタの製造方法に関するものである。

## 従来の技術

近年、多孔質のセラミックフィルタとして、炭化珪素（SiC）粉末を焼結せしめたハニカム構造体の隔壁を多孔質構造となし、このような隔壁を通過せしめることにより、ガス等の流体に対してフィルタ機能を持たせた多孔質ハニカムフィルタ  
10 が種々提案され、例えばディーゼル車から排出される排ガスの微粒子捕集用フィルタ（ディーゼルパティキュレートフィルタ）として実用されている。

このような多孔質ハニカムフィルタにおいては、多孔質の平均細孔径（以下細孔径と呼ぶ）及び気孔率がフィルタの性能を決定するための非常に重要な因子であり、ディーゼルパティキュレートフィルタの如き多孔質セラミックフィルタにあって  
15 は、微粒子の捕集効率、圧損、捕集時間の関係から、細孔径が大きく、気孔率の大きいフィルタが望まれている。

従来より、セラミックフィルタ細孔径の制御は、原料となるセラミック組成物の骨材粒子径を適宜選択することにより行われてきた。フィルタ性能を改善するために、細孔径を制御する方法としては、例えば、セラミック組成物に有機高分子を添加する方法などが提案されている（特開2000-288325号公報）。一方、  
20 気孔率を向上させる方法としては、例えば、特開平3-215374号公報に、平均粒径が100～150 $\mu$ mで、平均粒径の $\pm 20\%$ 以内に90重量%以上が存在する粒度分布を有するSiC粉末を、その表面部分が潰れて相互に連結し、かつその内部は潰れずに成形体中に残存するように成形圧縮した後、焼成する方法が提案  
25 されている。

しかしながら、これらの方法では、多孔質体を構成するSiC粒子の結合が、SiC微粒子の粒子成長のみによるものであるから、気孔率が高くなると機械的強度が小さくなり、気孔率と強度特性を両立させるのが難しいという問題があった。また、グラファイト等の造孔剤を添加する方法も一般的であるが、気孔率をさらに向

- 上させようとして、造孔剤を多量に使用すると、焼成時間が延長して製造工程に長時間を要すると共に、特に焼成温度の高いS i C組成物の場合、燃焼熱の増加により成形体に大きな歪みがかかり、成形体にクラックが生じるという問題があった。従って、低熱膨張性及び耐熱衝撃性を付与すると共に、気孔率を向上させることが
- 5 可能な多孔質フィルタの製造方法が要望されている。

本発明の目的は、上記問題点に鑑み、低熱膨張性及び耐熱衝撃性を付与すると共に、気孔率を向上させた多孔質セラミックフィルタの製造方法を提供することにある。

#### 発明の開示

- 10 上記課題を解決することを目的として、本発明者らはそれら各種の問題点に関し、十分に満足できるような多孔質セラミックフィルタの製造方法について鋭意検討を重ねてきた結果、炭化珪素粉末を主成分とし、中空ポリマー粒子を造孔剤として用いたセラミック組成物から所定の成形体を賦形した後焼成することにより、熱変形なく気孔率を向上させた多孔質セラミックフィルタが得られることを見出し、本
- 15 発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、炭化珪素粉末を主成分とし、造孔剤として中空ポリマー粒子を含有するセラミック組成物から所定の成形体を成形した後、該成形体を焼成することを特徴とする。

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

- 20 本発明では多孔質セラミックフィルタを得るために、炭化珪素（S i C）粉末を主成分とし、造孔剤として中空ポリマー粒子を含有するセラミック組成物が用いられる。上記セラミック組成物において、中空ポリマー粒子の添加量は、特に限定されないが、少なすぎると十分な気孔率が得られず、多すぎると焼成後のセラミック成形体の強度が低下するため、該組成物中10～50重量%とするのが好ましい。
- 25 上記中空ポリマー粒子としては、平均粒径5～100 $\mu$ m、10%圧縮強度1.5MPa以上であるものが好ましい。

平均粒径が5 $\mu$ mより小さくなると、得られる多孔質セラミックフィルタの細孔径が小さくなり、フィルタの圧力損失が増大して捕集時間が短くなる。一方、平均粒径が100 $\mu$ mより大きくなると、セラミックフィルタの細孔径が大きくなり、

フィルタの圧力損失は減少するが捕集効率は低下する。

また、セラミック組成物を所定の成形体に賦形する段階で、機械的剪断力により中空ポリマー粒子が破壊するのを防ぐため、10%圧縮強度が1.5MPa以上であることが好ましい。

- 5      さらに、同じ空隙率の中空粒子においても、複数の空孔からなるハニカム状のモルホロジーを有する中空粒子が圧縮強度に優ることを見出した。すなわち、複数孔を有する中空ポリマー粒子を造孔剤として用いることにより、フィルタの成形過程で破壊される粒子が減少し、気孔率を向上させることができる。

- 10      上記中空ポリマー粒子を製造する方法としては、特に限定されないが、下記の懸濁重合および脱溶剤の2つの工程からなる製造方法が好ましい。

- 即ち、親水性モノマー、多官能性モノマー及びその他のモノマーからなる混合モノマーに、非重合性有機溶剤を混合してモノマー溶液を調製し、このモノマー溶液を極性溶媒に懸濁せしめた後モノマー成分を重合し、上記非重合性有機溶剤を内包するポリマー粒子を得る第1の工程と、ポリマー粒子中の有機溶剤を除去すること  
15      により中空ポリマー粒子を得る第2の工程から構成される。

上記製造方法において、重合方法は特に限定されないが、粒子径の制御が容易で、かつ有効な空隙を内包する粒子を形成し易いことから懸濁重合法を用いるのが好ましい。

- 20      上記モノマー成分を構成する親水性モノマーは、有機溶剤に比べて極性溶媒に対する親和性が高いため、モノマー溶液の懸濁油滴中において油滴界面に局在すると考えられ、結果的に重合により中空ポリマー粒子の外壁面を形成する。

- 25      上記親水性モノマーとしては水に対する溶解度が1重量%以上であるものが好ましく、例えば、メチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ビニルピリジン、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、イタコン酸、フマル酸、ジメチルアミノメチルメタクリレート等が挙げられ、好ましくは、メチルメタクリレート、(メタ)アクリル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等である。これらは単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

上記親水性モノマーの使用量は、少なすぎると中空ポリマー粒子外壁面が十分に形成されず、中空ポリマー粒子の空隙率が低下するため、モノマー成分において10～99.9重量%使用されるのが好ましく、より好ましくは30～99.9重量%である。

- 5      上記モノマー成分を構成する多官能性モノマーは、粒子の耐圧縮強度を改善する目的で添加され、ジ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリレート等が好適に用いられる。上記ジ（メタ）アクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。上記  
10   トリ（メタ）アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

- また、上記以外の多官能性モノマーとしては、例えば、ペンタエリスリトールテ  
15   トラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルサクシネート、トリアリルイソシアヌレート等のジもしくはトリアリル化合物、ジビニルベンゼン、ブタジエン等のジビニル化合物などが挙げられる。

- これらの多官能性モノマーは、単独または2種類以上を組み合わせて用いること  
20   ができる。

        上記多官能性モノマーの使用量は、少なすぎると中空ポリマー粒子の耐圧縮強度が十分でなく、多すぎると重合中に粒子の凝集が発生するため、モノマー成分において0.1～30重量%使用されるのが好ましく、より好ましくは0.3～5重量%である。

- 25    上記モノマー成分を構成するその他のモノマーは、機械的強度、耐薬品性及び成形性を改善する目的で添加され、特に種類は限定されないが、例えば、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、クミルメタクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ミスチリル（メタ）アクリレート、パルミチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレー



トなどのアルキル（メタ）アクリレート；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン等の芳香族ビニルモノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン含有モノマー；エチレン、プロピレン、ブタジエン等が挙げられる。これらは単独または  
5 2種類以上を組み合わせ用いることができる。

上記その他のモノマーの使用量は、多すぎるとモノマー成分の親水性を低下させ、中空ポリマー粒子の外壁が形成されるのを阻害するため、モノマー成分において89.9重量%以下が好ましく、より好ましくは69.9重量%以下である。

上記モノマー成分に添加される非重合性有機溶剤は、モノマー溶液の懸濁油滴中  
10 において油滴中心部に局在することが望ましく、水に対する溶解度が0.2重量%以下の疎水性を示すことが好ましく、その種類は特に限定されないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン等が好適に用いられる。中でも、揮発性の高いブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサンがより好ましい。

15 上記非重合性有機溶剤の添加量は、少なすぎると粒子の空隙率が低くなり、多すぎると空隙率が高くなりすぎて粒子の強度が低下するため、モノマー成分100重量部に対して1～400重量部が好ましく、より好ましくは10～200重量部である。

本発明の多孔質セラミックフィルタの製造方法において、まず、SiC粉末に、  
20 無機質結合材としてタルク、焼タルク等のタルク粉末成分、非晶質シリカにて代表されるシリカ粉末、造孔剤、カオリン、仮焼カオリン、酸化硼素、アルミナ、水酸化アルミニウム等を適宜配合して、SiC粉末を主成分とするセラミック組成物を調製する。上記SiC粉末に対する無機質結合材の配合量は特に限定されず、中空ポリマー粒子の品質等によって適宜決定される。

25 このように調製されたセラミック組成物には、従来法と同様に可塑剤や粘結剤等が加えられて可塑化され、賦形可能な押出成形用原料となされる。

この原料を用いて、所定形状のハニカム成形体等に押出成形した後乾燥し、次いで、その乾燥物を1600～2200℃の温度で焼成することにより、目的とする多孔質セラミックフィルタを製造する。

本発明の製造方法では、セラミック組成物に造孔剤として中空ポリマー粒子を配合することにより、多孔質セラミックフィルタに低熱膨張性を付与すると共に、気孔率及び耐熱衝撃性の向上を図ることができ、高捕集効率を維持しつつ、圧力損失の上昇を抑制し、捕集時間の効果的な延長が可能なフィルタを与え得る。

- 5 即ち、従来の造孔剤である有機粒子を同重量の中空ポリマー粒子に置き換えることによって、造孔剤が占める体積は増大し、気孔率の向上を図ることができる。また、同体積の中空ポリマー粒子で置き換えた場合、焼成時における粒子の燃焼熱は減少し、セラミック成形品にかかる歪みが小さくなるため、低熱膨張性が付与されると共に耐熱衝撃性が向上する。

10 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例について説明するが、下記の例に限定されるものではない。

・中空ポリマー粒子の調製

- 表 1 に示した配合量の、モノマー成分、非重合性有機溶剤及び重合開始剤を混合・攪拌してモノマー溶液を調製した後、イオン交換水（全使用量の 50 重量%）及び分散剤を添加し、ホモジナイザーにて攪拌して懸濁モノマー溶液を調整した。
- 15 一方、攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えた 20 リットルの重合器に、残りのイオン交換水、表 1 に示した配合量の塩化ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、塩酸及び水酸化ナトリウムを投入して、攪拌を開始した。

- 次いで、重合器内を減圧して容器内の脱酸素を行った後、窒素を注入して圧力を大気圧まで戻し、内部を窒素雰囲気とした後、上記懸濁モノマー溶液を一括して添加し、重合器を 80℃まで昇温し重合を開始した。5 時間で重合を終了し、引き続き 1 時間の熟成期間をおいた後、重合器を室温まで冷却した。
- 20

スラリーをセントルにて脱水した後真空乾燥により有機溶剤を除去し、中空ポリマー粒子（a）～（e）を得た。

25 ・中実ポリマー粒子（f）

発泡性粒子（松本油脂社製「F-85D」）を 170℃にて 1 分間加熱し、発泡させた中実のポリマー粒子を使用した。

上記中空ポリマー粒子（a）～（e）及び中実粒子（f）について、下記性能評価を行い、その結果を表 1 に示した。

(1) 平均粒径

粒子の任意の場所3ヶ所からサンプリングし、各サンプル毎に堀場製作所社製レーザー回折粒度分布計「LA-910」を使用して、中空ポリマー粒子の体積平均粒径を測定し、その平均値を求めた。

5 (2) 内部モルホロジー

中空ポリマー粒子の赤道断面を薄膜にカットし、透過型電子顕微鏡にて内部モルホロジーを観察した。

(3) 比 (= 中空孔径 / 粒子外径)

任意に選んだ10個の粒子について中空孔径 (粒子中の全ての中空孔について、  
10 最長径および最短径の平均値を計測し、その平均値を用いた) を計測し、粒子外径 (上記平均粒径を用いた) に対する比 (= 中空孔径 / 粒子外径) を計算した。

(4) 空隙率

アムコ社製ポロシメーター「2000」を使用して、中空ポリマー粒子の空隙率  
を測定した。封入水銀圧力は2,000 kg/cm<sup>2</sup>とし、任意の場所から0.5  
15 g サンプリングした中空ポリマー粒子サンプルを評価に用いた。

(5) 耐圧縮強度

島津製作所社製微小圧縮試験機「MCTM-500」を使用して、中空ポリマー  
粒子の10%圧縮強度を測定した。

表1中で使用した成分は下記の通りである。

20 MMA: メチルメタクリレート、MAC: メタクリル酸

IBM: イソブチルメタクリレート

TMP: トリメチロールプロパントリアクリレート

DPE: ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

AIBN: アゾビスイソブチロニトリル

25 PVP: ポリビニルピロリドン

コロイダルシリカ、リン酸カルシウム: 20重量%水溶液

塩酸: 35重量%水溶液

(実施例1~4、比較例1)

SiC 90重量%、酸化硼素 5重量%、カオリン 2重量%及びアルミナ 3重量%



からなる無機混合物 70 重量部に対して、表 2 に示した中空ポリマー粒子 30 重量部を加えて混合したセラミック組成物 100 重量部に対して、メチルセルローズ 15 重量部及び添加水を加えて混練し、押出成形可能な坯土とした。

次いで、得られた各坯土を公知の押出成形法により賦形して、リブ厚：430  $\mu$ m、セル数：16 個/cm<sup>2</sup>を有する直径：118 mm、高さ：152 mmの円筒形ハニカム構造体を作製した。次に、このハニカム構造体を乾燥した後、昇温速度 40℃/時で 500℃に昇温して 1 時間脱脂工程を行い、さらに不活性ガス雰囲気下 2100℃で 2 時間保持して焼成し、多孔質セラミックフィルタを得た。

(比較例 2)

10 造孔剤として、中実のポリマー粒子 (f) を使用したこと以外は、実施例 2 と同様にして多孔質セラミックフィルタを得た。

上記実施例及び比較例で得られた多孔質セラミックフィルタについて、下記の性能評価を行い、その結果を表 2 に示した。

(5) 熱膨張係数

15 セイコーインスツルメンツ社製「TMA 100」を用いて、高さ方向 (A 軸) 及び円筒直径方向 (B 軸) の熱膨張係数を測定した。測定温度は 40～800℃、昇温速度は 40℃/時とした。

(6) 気孔率

空隙率と同様の方法で測定した。サンプルは得られたフィルタをそのまま使用した。

産業上の利用分野

本発明の多孔質セラミックフィルタの製造方法は、上述の構成であり、造孔剤として中空ポリマー粒子を用いることにより、気孔率が高く、耐熱衝撃性の高い多孔質セラミックフィルタを得ることができる。

25 従って、得られた多孔質セラミックフィルタは、特にディーゼルパティキュレートフィルタとして好適に使用される。

【表1】

中空ポリマー粒子の種類			(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
中空ポリマー粒子（重量部）	親水性モノマー	MMA	39	45	45	45	70	F-85D  170℃ 1分間 加熱
		MAC	—	—	—	4.2	—	
	その他のモノマー	IBM	10.3	24.2	24.2	20	2.9	
	多官能性モノマー	TMP	—	0.8	0.8	0.8	—	
		DPE	0.7	—	—	—	1	
	有機溶剤	ペンタン	30	30	30	30	—	
		ヘキサン	20	—	—	—	—	
	重合開始剤	AIBN	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	
	分散剤	コロイダルシリカ	40	—	30	—	40	
		リン酸カルシウム	—	30	—	30	—	
		ポリビニルピロリドン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	添加物	塩化ナトリウム	20	20	20	20	20	
		亜硝酸ナトリウム	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
		塩酸	0.2	—	0.15	—	0.2	
		水酸化ナトリウム	—	0.1	0.1	0.1	—	
	水		209	209	209	209	209	
性能評価	平均粒径（μm）		12.5	10.9	55.4	9.3	14.3	34.5
	粒子内部モルホロジー		多孔性	多孔性	多孔性	単孔性	無孔性	単孔性
	比（中空孔径／粒子外径）		0.04	0.04	0.03	0.74	—	0.98
	空隙率（%）		53.2	32.4	34.4	34.2	2.8	測定不可能
	10%圧縮強度（MPa）		4.92	6.71	6.58	3.11	34.7	0.24

【表2】

			実 施 例				比 較 例	
			1	2	3	4	1	2
造 孔 剤	種 類		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
	セラミック組成物中の割合 (重量%)		30	30	30	30	30	30
フ ィ ル タ	熱膨張係数 (×10E-6/℃)	A 軸	0.46	0.60	0.61	0.60	0.82	0.79
		B 軸	0.82	1.15	1.12	1.14	1.32	1.28
	気 孔 率 (%)		56	54	54	53	48	49

## 請求の範囲

1. 炭化珪素粉末を主成分とし、造孔剤として中空ポリマー粒子を含有するセラミック組成物から所定の成形体を賦形した後、該成形体を焼成することを特徴とする多孔質セラミックフィルタの製造方法。
- 5 2. 造孔剤が、平均粒径  $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、 $10\%$  圧縮強度  $1.5 \text{ MPa}$  以上の中空ポリマー粒子からなることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の多孔質セラミックフィルタの製造方法。
3. 造孔剤が複数個の中空孔を有する中空ポリマー粒子からなり、該中空孔の孔径が中空ポリマー粒子外径の  $0.5$  倍以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項
- 10 又は第 2 項記載の多孔質セラミックフィルタの製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06658

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01D39/20, C04B38/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01D39/20, C04B38/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 59-174561 A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 03 October, 1984 (03.10.84), Claims; page 2, upper left column, line 6 to lower left column, line 7; page 2, lower right column, lines 7 to 16 (Family: none)	1-3
X	JP 2-290211 A (Kanebo, Ltd.), 30 November, 1990 (30.11.90), Claims; page 2, lower left column, line 11 to page 3, lower right column, line 6 (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
16 October, 2002 (16.10.02)Date of mailing of the international search report  
29 October, 2002 (29.10.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06658

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-227874 A (Kanebo, Ltd.), 16 August, 1994 (16.08.94), Claims; page 2, right column, Par. No. [0006] to page 3, right column, Par. No. [0021] (Family: none)	1-3
A	JP 62-039639 A (MAN Technologie GmbH.), 20 February, 1987 (20.02.87), Claims; page 4, lower right column, line 2 to page 5, upper left column, line 10 & EP 212230 A2	1-3
A	JP 11-128639 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 18 May, 1999 (18.05.99), Claims; page 3, right column, Par. No. [0017] to page 4, right column, Par. No. [0035] (Family: none)	1-3
A	JP 8-323123 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 December, 1996 (10.12.96), Claims; page 3, right column, Par. No. [0018] to page 6, right column, Par. No. [0045] (Family: none)	1-3
A	WO 93/05864 A1 (CALGON CARBON CORP.), 01 April, 1993 (01.04.93), Full text & JP 6-510220 A                      & US 5474587 A & EP 603178 A	1-3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01D39/20, C04B38/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01D39/20, C04B38/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2002
日本国登録実用新案公報	1994-2002
日本国実用新案登録公報	1996-2002

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 59-174561 A (三井造船株式会社), 1984. 10. 03, 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第6行-左 下欄第7行, 第2頁右下欄第7行-第16行, (ファミリーなし)	1-3
X	JP 2-290211 A (鐘紡株式会社), 1990. 11. 30, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第11行- 第3頁右下欄第6行, (ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 10. 02

国際調査報告の発送日

29.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

新居田 知生

4Q

8618

電話番号 03-3581-1101 内線 6424

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-227874 A (鐘紡株式会社), 1994.08.16, 特許請求の範囲, 第2頁右欄【0006】 -第3頁右欄【0021】, (ファミリーなし)	1-3
A	JP 62-039639 A (マン テクノロジー ゲーエムベーハ ー), 1987.02.20, 特許請求の範囲, 第4頁右下欄第2 行-第5頁左上欄第10行 & EP 212230 A2	1-3
A	JP 11-128639 A (旭硝子株式会社), 1999.05.18, 特許請求の範囲, 第3頁右欄【0017】 -第4頁右欄【0035】, (ファミリーなし)	1-3
A	JP 8-323123 A (松下電器産業株式会社), 1996.12.10, 特許請求の範囲, 第3頁右欄【0018】 -第6頁右欄【0045】, (ファミリーなし)	1-3
A	WO 93/05864 A1 (CALGON CARBON CORPORATION), 1993.04.01, 全文 & JP 6-510220 A & US 5474587 A & EP 603178 A	1-3